

Caracterização de reator fotoquímico para aplicações em processos oxidativos avançados

Ailton Jose Moreira^a; Thales Eduardo M. Silvab^{b*}, Gian Paulo Giovanni Freschi^c

^a Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 13565-905, São Paulo, Brasil.

^b Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 37715-400, Minas Gerais, Brasil. * thaleseduardo0903@gmail.com

^c Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 37715-400, Minas Gerais, Brasil.

Recebido: 10 agosto 2019 / Aceito: 20 setembro 2019 / Publicado online: 30 setembro 2019

Resumo

O presente estudo visa ampliar a compreensão dos processos fotoquímicos por meio do cálculo de eficiência quântica da lâmpada Hg-MDEL, além de discutir sobre a aplicação ambiental desse modelo de lâmpada em processos oxidativos avançados. Esse conjunto de informações são de imensa relevância para ampliar a aplicação das Hg-MDEL em estudos ambientais diversos. Deste modo, um reator fotoquímico composto por uma lâmpada de mercúrio sem eletrodos de descarga (Hg-MDEL) acionada por micro-ondas (MW) foi avaliado a partir de estudos actinométricos KI/KIO₃. Os espectros de emissão foram caracterizados junto as regiões UV-A, UV-B, UV-C e visível por meio de um espectrorradiômetro, apresentando correlação linear com a variação de potência micro-ondas aplicada. A conversão fotoquímica de KI/KIO₃ em I₃⁻ foi de até 0,073 mmol L⁻¹ quando a concentração inicial de KI era de 0,1 mol L⁻¹ e 0,65 mmol L⁻¹ quando a concentração de KI era de 0,7 mol L⁻¹ aplicando uma potência micro-ondas de 600 e 400 W, respectivamente. Estes resultados indicam que para potências mais elevadas, a emissão de fótons junto ao reator é mais significativa, contribuindo de modo ativo para a formação de I₃⁻.

Palavras-chave: Actinometria, radiação, fotoconversão, Hg-MDEL.

Reactor photochemical characterization for application in advanced oxidative process

Abstract

This study broadens the understanding of photochemical processes by calculating the quantum efficiency of the Hg-MDEL lamp and discusses the environmental application of this lamp model in advanced oxidative processes. This set of information is relevant to broaden the application of Hg-MDEL in various environmental studies. Thus, a photochemical reactor composed of a microwave-fired mercury-free mercury (Hg-MDEL) lamp (MW) was evaluated from KI/KIO₃ actinometric studies. The emission spectra were characterized along the UV-A, UV-B, UV-C and visible regions by means of a spectroradiometer, displaying linear correlation with the microwave power variation applied. The photochemical conversion of KI / KIO₃ to I₃⁻ was up to 0.073 mmol L⁻¹ when the KI initial concentration was 0.1 mol L⁻¹ and 0.65 mmol L⁻¹ when the KI concentration was 0.7 mol L⁻¹, applying a microwave power of 600 and 400 W respectively. These results indicate that the photon emission near the reactor is more significant for higher powers, actively contributing to the formation of I₃⁻.

Keywords: Actinometry, radiation, photoconversion. Hg-MDEL.

Introdução

Um dos grandes problemas atuais do sistema de tratamento de água convencional, é a baixa eficiência que estes apresentam para a remoção de compostos orgânicos como fármacos, pois esses contaminantes são extremamente estáveis no ambiente (Campanha *et al.*, 2015). Por meio de processos fotoquímicos, estes compostos podem ser degradados com maior eficiência, sendo transformados em subprodutos, que em sua maior parte apresentam menor toxicidade ambiental (Ahmed *et al.*, 2016).

Considerando que os processos fotoquímicos são mediados por diferentes tipos de reatores (Cesaro & Belgiorno, 2016) compreender as características da fonte energética é de interesse experimental. Estudos evidenciam que a degradação de compostos orgânicos ocorre de maneira mais eficiente na região UV (Deng & Zhao, 2015) visto que a energia do fóton transportado é capaz de promover o rompimento de diferentes tipos de ligações químicas (Moreira, Borges, Gouveia, Macleod, & Freschi, 2017).

Quando reatores emitem radiação com comprimentos de

onda ≤ 194 nm, a cisão homolítica da ligação O-H (da molécula da água) é efetiva, dando origem a radicais livres ($\cdot\text{OH}$) com elevado potencial de oxidação (Attri *et al.*, 2015). Ocorre, porém, que, a eficiência do processo fotoquímico é dependente da quantidade de fótons incidentes na solução que, por sua vez, é influenciada pela configuração do reator. Em muitos tipos de reatores fotoquímicos apenas uma pequena parcela da radiação emitida chega à solução contendo o composto a ser degradado (Bolton & Linden, 2003). Este baixo aproveitamento da radiação emitida eleva os tempos de processo e consequentemente os custos operacionais (Moreira *et al.*, 2019a).

Neste contexto, a aplicação de reatores que possibilitam o melhor aproveitamento da radiação emitida é requerida. Dentre estes possíveis reatores, sistemas que utilizam lâmpadas Hg-MDEL têm se mostrado muito eficientes, uma vez que a radiação emitida incide por toda a extensão da amostra (Moreira *et al.*, 2019). Ocorre, porém, que nem toda a radiação incidente pode ser considerada efetiva para uma dada conversão fotoquímica e neste sentido, determinar a eficiência quântica do processo é necessário (Hernandez, Rosales, & Lasa, 2010). Dentre os métodos relatados na literatura para cálculo da eficiência quântica de sistemas fotoquímicos, a actinometria UV tem sido aplicada (Rahn *et al.*, 2003; Bolton, Stefan, Shaw, & Lykke, 2011).

Assim, o presente estudo visa ampliar a compreensão dos processos fotoquímicos por meio do cálculo de eficiência quântica da lâmpada Hg-MDEL, além de discutir sobre a aplicação ambiental desse modelo de lâmpada em processos oxidativos avançados. Esse conjunto de informações são de imensa relevância para ampliar a aplicação das Hg-MDEL em estudos ambientais diversos.

Material e Métodos

Medidas espectrométricas

As medidas de irradiância (mW m^{-2}) utilizando um espectrorradiômetro SPR-4002 (Luzchem) foram conduzidas junto a lâmpada Hg-MDEL (UMEX GmbH, Dresden, Alemanha). Além dos espectros luminosos, a medida de intensidade luminosa (LUX) foi aferida com auxílio de um luxímetro digital portátil LD-300 (Instrutherm). Nesta etapa, as medidas de irradiância e intensidade luminosa foram realizadas junto a Hg-MDEL na presença e na ausência de água. Para caracterizar qualitativamente as bandas espectrais da Hg-MDEL no ponto de emissão (dentro do micro-ondas) um espectrômetro Ocean Optics USB 2000+ acoplado a fibra ótica foi utilizado para as medidas no intervalo de 180 a 900 nm. Maiores detalhes sobre a montagem do reator podem ser obtidos em Moreira *et al.* (2019).

Calculo do rendimento quântico actinométrico.

A quantificação do íon I_3^- foi realizada por meio de curva da calibração obtida por método espectrofotométrico, sendo o monitoramento conduzido a 352 nm (Rahn *et al.*, 2003). A adequada correlação linear ($R^2 = 0,999$) com as medidas de absorbância foi confirmada, e deste modo, a equação 1, foi aplicada para sua quantificação.

$$I_3^- (\text{mmol L}^{-1}) = \frac{\text{Abs.} - 0,0231}{1,0047} \quad (1)$$

Para determinar a eficiência quântica do reator, 10 mL de uma mistura de KI 0,1 ou 0,7 mol L^{-1} e KIO_3 0,1 mol L^{-1} foram adicionados na Hg-MDEL e submetidas a irradiação no intervalo de tempo de até 2 min aplicando potência de até 1200 W. Um volume de 100 μL de Dimetilsulfóxido (DMSO), conhecido como removedor de radicais hidroxila foi aplicado junto a solução de KI/ KIO_3 , permitindo avaliar sua influência na conversão fotoquímica.

Seguindo como referência os estudos conduzidos por Rahn *et al.* (2003), as amostras de KI/ KIO_3 foram adicionadas à Hg-MDEL, submetidas a irradiação no intervalo de tempo de até 1 min e potência micro-ondas de até 1800 W. O íon I_3^- formado foi quantificado através de curva de calibração espectrofotométrica e os fótons absorvidos por unidade de tempo (einstein s^{-1}) foram calculados de acordo com a equação 2.

$$(\text{einstein s}^{-1}) = \frac{0,975 \times \text{irradiância} \times \text{área irradiada}}{4,716 \times 10^8} \quad (2)$$

O fator (0,975) da equação acima, explica o fato de que 2,5% do UV incidente é refletido pela superfície da solução, e o fator ($4,716 \times 10^8$) representa o número de milijoules por einstein de fótons de 254 nm (Rahn *et al.*, 2003). Para o presente estudo, a área irradiada da Hg-MDEL equivale a 59,66 cm^2 , uma vez que o raio do compartimento de amostra é de 1 cm e a altura da amostra irradiada de 9 cm.

Finalmente, determinados o mol de fótons absorvidos (einstein s^{-1}) e o mol de I_3^- convertido, a eficiência quântica foi calculada por meio da equação 3.

$$QY (\lambda_n) = \frac{\text{mol de triiodeto formado no tempo } t}{\text{mol de fóton absorvido (254 nm)}} \quad (3)$$

O tempo t é aplicado em segundos, e a eficiência quântica foi calculada apenas para o comprimento de onda de 254 nm, de maior conversão de KI/ KIO_3 à I_3^- .

Resultados e Discussão

Caracterização espectral da Hg-MDEL

Considerando que reatores fotoquímicos são dispositivos utilizados para promoção de reações fotoquímicas (fotodegradação direta/indireta no contexto dos processos oxidativos avançados), a caracterização de emissão espectral, medidas de iluminância e irradiância foram executadas. Sendo a Hg-MDEL constituída de vapor de mercúrio, as linhas de emissão espectral foram medidas preliminarmente quando esta estava na presença e ausência de água, aplicando-se uma potência micro-ondas de 900 W como mostra a Figura 1 (a).

As linhas de emissão espectral foram correspondentes a comprimentos de onda que variam entre a região UV (254, 314 e 367 nm) e visível (406, 437, 547, 579 nm), tanto para a Hg-MDEL contendo água, quanto na ausência de água. Esses resultados obtidos estão de acordo com os dados reportados por Církva & Relich, 2011, no que diz respeito as linhas de emissão para o intervalo de 230 a 900 nm.

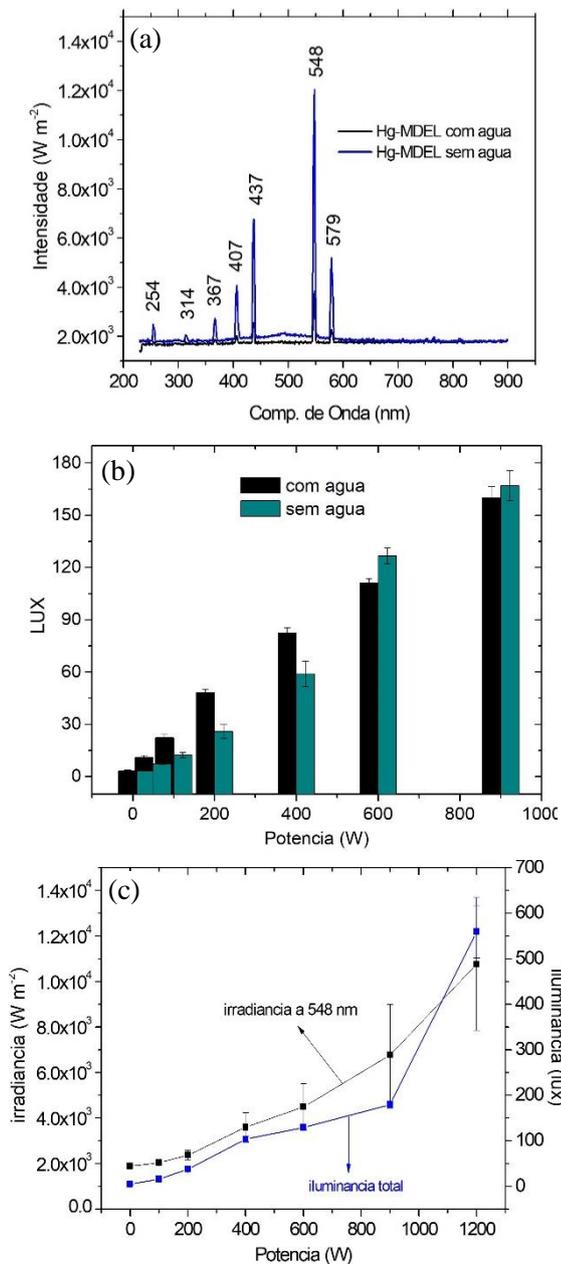


Figura 1. Linhas de emissão espectral (a) e iluminância (b) da Hg-MDEL na presença e ausência de água. Comportamento da irradiância (548 nm) e iluminância, variando a potência de 100 a 1200W, na ausência de água (c).

Nota-se que as intensidades de emissão espectral para a Hg-MDEL, na ausência de água, apresentam valores de $1,37 \pm 0,15$ (região UV) e $2,5 \pm 0,47$ (região Vis) vezes maior do que os verificados na presença de água. Estas diferenças confirmam significativa absorção da radiação eletromagnética promovida pelo meio aquoso junto aos espectros do ultravioleta e visível. É possível constatar ainda que, comparando-se os valores de irradiância e iluminância total em 548 nm (Figura 1 (c)), quando foi aplicada uma variação de potência micro-ondas para acionamento da Hg-MDEL (ausência de água), uma tendência de aumento pode ser verificada para o intervalo de 0 a 1200 W.

Esta tendência sugere que, a iluminância da Hg-MDEL está associada preferencialmente ao comprimento de onda de

548 nm. Este resultado é de interesse técnico-experimental, uma vez que, através do controle de potência micro-ondas, as intensidades de emissão podem ser monitoradas (irradiância). Assim a irradiância apresentou aumento linear, ($R^2 = 0,97$ (254 nm), $R^2 = 0,86$ (314 nm), $R^2 = 0,90$ (367 nm), $R^2 = 0,93$ (406 nm), $R^2 = 0,88$ (437 nm), $R^2 = 0,68$ (548 nm) e $R^2 = 0,87$ (579 nm)) para todas as regiões monitoradas, com exceção da região de 548 nm, que apresentou R^2 com ajuste inadequado a linearidade.

A temperatura da água apresentou variação de 3°C para potência fixa de 200 W (com 0,5 min de irradiação) e variação de 14°C (com 2,0 min de irradiação), sendo a temperatura inicial de 25°C. Fixando-se o tempo em 0,5 min e variando a potência de 10 a 1800 W, uma variação de até 26°C foi verificada para a água. Estes dados remetem a uma potência efetiva (para aquecimento da água) de apenas 2% quando se aplica potência de 200 W (até 2,0 min) e potência efetiva de no máximo 3% quando se aplicada até 1800 W (até 0,5 min).

De modo geral, a baixa efetividade da potência aplicada sob o aquecimento da água, sugere que, a maior parcela da radiação micro-ondas é utilizada para o efetivo acionamento da lâmpada Hg-MDEL, o que é reforçado quando se observa a correlação linear obtida entre potência *versus* irradiância / potência *versus* iluminância, como mostra a Figura 1 (c). A possibilidade de controle da intensidade de emissão e da temperatura do reator, são de imensa importância em estudos fotoquímicos, visto que estes parâmetros influenciam a efetiva atuação de semicondutores (Církva & Relich, 2011), fotólise direta/indireta (Horikoshi *et al.*, 2010) e cinética de reação (Challis, Hanson, Friesen, & Wong, 2014). Assim sendo, estudo de conversão fotoquímica foi aplicado para o sistema iodeto/iodato, conhecidamente convertido a I_3^- quando irradiado em $\lambda < 330$ nm (Rahn *et al.*, 2003), através da Hg-MDEL.

Estudo de foto conversão de iodeto/iodato a íon triiodeto

Utilizando uma solução de KI 0,1 mol L⁻¹ / KIO₃ 0,1 mol L⁻¹, comprovou-se que a conversão a íon I_3^- ocorre em todos os valores de potência aplicados (Figura 2 (a)), sendo sua máxima concentração, equivalente a 0,073 mmol L⁻¹ para uma potência de 600 W. Para uma solução de KI 0,7 mol L⁻¹ / KIO₃ 0,1 mol L⁻¹, a máxima concentração obtida de íon I_3^- foi de 0,65 mmol L⁻¹, para uma potência de 400 W (Figura 2 (b)). Assim, para melhor tratamento dos dados quantitativos de formação de íon I_3^- , uma solução de KI 0,7 mol L⁻¹ foi aplicada nos estudos posteriores, utilizando-se potência de 200 e 600 W.

Importante notar que, de acordo com Rahn *et al.* (2003), a formação de íon I_3^- é devida a fotólise UV ($\lambda < 330$ nm) da solução de KI/KIO₃, enquanto que, a formação de radicais hidroxila, é devida a fotólise da água para $\lambda < 190$ nm (Mamaenko, Samsoni- Todorov, Zui, Yaremenko, & Goncharuk 2016). Considerando que o DMSO é um bom agente sequestrante de radicais hidroxila, estudos fotolíticos junto a solução de KI/KIO₃ foram conduzidos na presença e ausência de DMSO, variando-se o tempo de irradiação em até 1 min, aplicando uma potência de 200 e 600 W. Deste modo, a Figura 3 ilustra a formação do íon I_3^- durante o período de exposição.

Avaliando-se os dados apresentados na Figura 3, é verificado que, a formação de I_3^- , apresenta pouca variação a partir de 0,5 min, quando potência de 200 W é aplicada (Figura 3 (a)), e para potência de 600 W, a variação é insignificante após 0,33 min, sendo estas soluções, não adicionadas de DMSO. Para as soluções adicionadas de DMSO, verifica-se aumento linear da taxa de formação de I_3^- , conduzindo a conclusão de que a formação de radicais hidroxila e elétrons solvatados, inibem a formação de I_3^- .

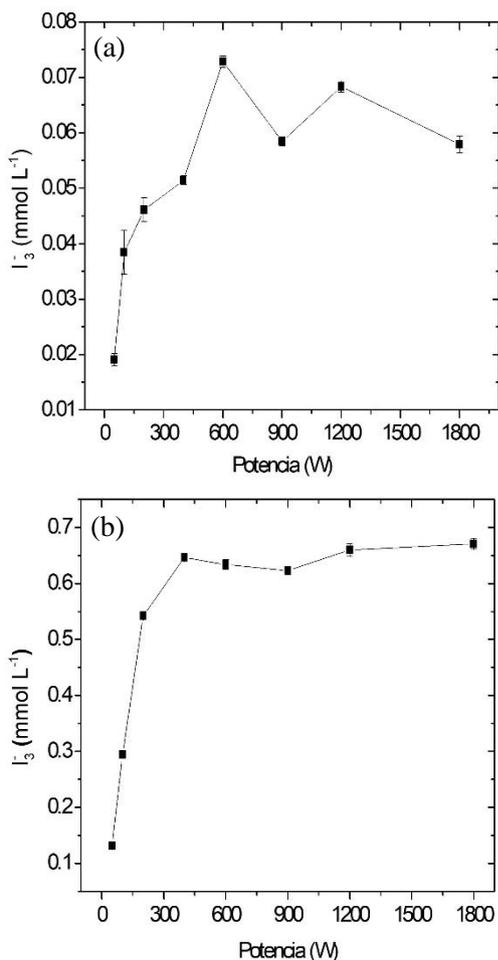


Figura 2. Concentração de I_3^- quando solução de KI de 0,1 mol L⁻¹ (a) e 0,7 mol L⁻¹ (b) foram irradiadas sob diferentes valores de potência.

Resumindo o conjunto de equações propostas por Rahn (1997), a formação de I_3^- mediada por processos fotoquímicos, pode ser representada pela equação 4, enquanto que, de acordo com Forney e Pierson, (2003) a equação 5, representa a inibição de formação de I_3^- através do elétron solvatado. Finalmente, a equação 6, representa a atuação do radical hidroxila na conversão de iodeto em radical iodo (Rahn, 1997).

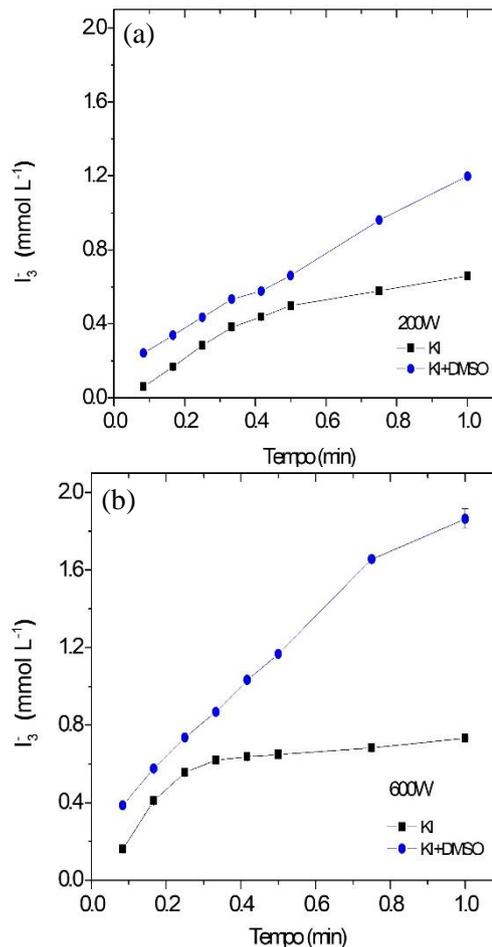
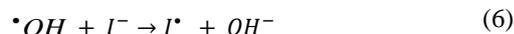
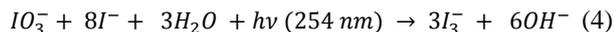


Figura 3. Concentração de íon I_3^- formado quando KI/KIO₃ é irradiado na Hg-MDEL em potência de 200 W (a) e 600 W (b) na presença e ausência de DMSO.

Como verificado na Figura 3, a presença de DMSO possibilita aumento de até 82% na formação de I_3^- (operando a 200 W) e aumento acima de 100% na formação de I_3^- (operando a 600 W), quando comparadas as soluções ausentes de DMSO. Este aumento nas taxas de formação de I_3^- pode estar relacionado as reações de fotólise direta da água (equação 7), oxidação do DMSO pelo radical hidroxila (equação 8) e formação de metano pela reação entre o radical metil, um próton e o elétron solvatado (equação 9).



Como a formação de I_3^- é um processo mediado por absorção direta de fótons (Forne & Pierson, 2003) a presença de DMSO possibilita que o processo prejudicial a formação de I_3^- seja inibido. Para maior clareza, a cinética de formação de primeira ordem (soluções adicionadas de DMSO) foi calculada para I_3^- , sendo $k = 2,35 \pm 0,01\text{ min}^{-1} / R^2 = 0,935$ (200 W) e $2,55 \pm 0,01\text{ min}^{-1} / R^2 = 0,945$ (600 W).

Deste modo, a Figura 4 (a) ilustra os valores de rendimento quântico obtido para as soluções de KI 0,1 e 0,7 mol L⁻¹ quando submetido a diferentes valores de potência micro-ondas em tempo fixo de 0,5 min. Já os valores de rendimento quântico obtidos para a Hg-MDEL operando em potência de 200 W e 600 W, quando diferentes tempos de irradiação foram aplicados, são ilustrados na Figura 4 (b).

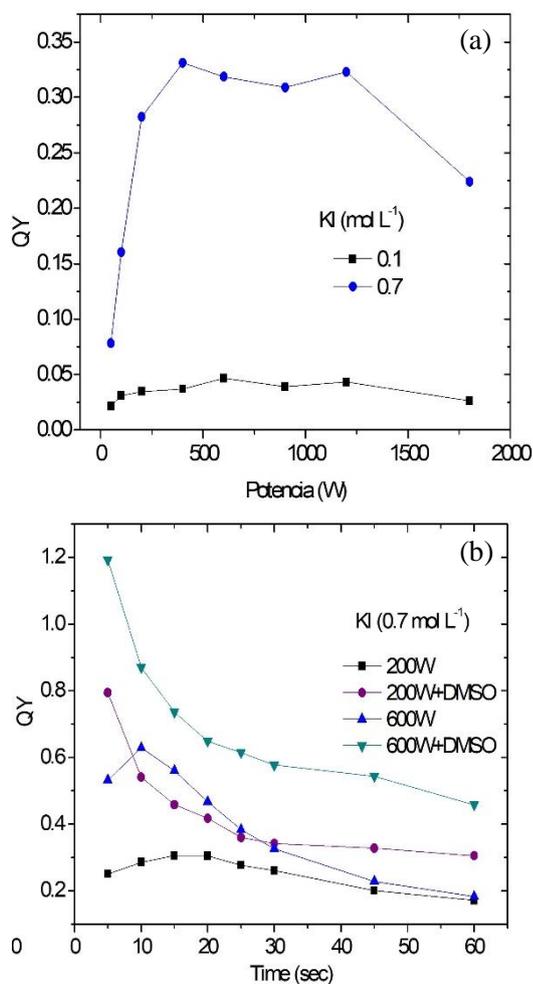


Figura 4. Determinação do rendimento quântico em 200 W pra diferentes concentrações de KI (a) e 200 e 600 W para KI = 0,7 mol L⁻¹ na presença e ausência de DMSO (b).

Os valores de rendimento quântico são menores quando a concentração de KI corresponde à 0,1 mol L⁻¹ e atingem um máximo de 0,33 quando a concentração de KI equivale a 0,7 mol L⁻¹. Variando-se o tempo de irradiação, é possível confirmar que na presença de DMSO o rendimento quântico apresenta seus máximos valores, decaindo a medida em que o tempo de exposição aumenta.

Este decaimento pode ser justificado pelo fato de KI ser consumido no processo, o que denota que as taxas de conversão sejam menores devido a menor concentração inicial do reagente. Outro aspecto de destaque é a possibilidade de o sistema gerar maior quantidade de radicais hidroxila com o aumento do tempo (mesmo na presença de DMSO), o que promove inibição na formação do íon I₃⁻.

Para reforçar a tendência de formação de radicais hidroxila na Hg-MDEL, a Figura 5 exibe o espectro de emissão obtido por meio do espectrômetro Ocean Optics quando a lâmpada foi acionada sob potência de 400 W, o que possibilitou medidas no ponto de emissão e com intervalo de até 180 nm.

Pode-se verificar que realmente o comprimento de onda em 194 nm é emitido pela Hg-MDEL, tanto em 200 W quanto em 600 W, este dado reforça a hipótese de geração e atuação de radicais hidroxila provindo da fotólise da água. É possível relatar ainda que, o aumento da potência promove o aumento na intensidade de emissão para os diferentes comprimentos de onda, o que é de relevância em estudos fotoquímicos, já que as lâmpadas Hg-MDEL tem sido cada vez mais aplicadas em estudos ambientais.

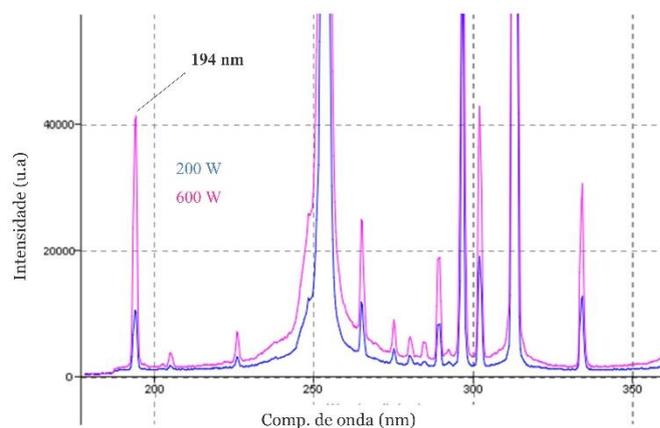


Figura 5. Espectro de emissão da Hg-MDEL obtida por meio do espectrômetro Ocean Optics acoplado a fibra ótica.

Aplicações ambientais da lâmpada Hg-MDEL em POAs

O aumento de contaminantes emergentes em diferentes ecossistemas tem estimulado a ciência mundial a buscar alternativas eficientes para degradação destes compostos (Boczka & Fernandes, 2017). Dentre os processos de tratamento mais atuais para degradação destes contaminantes, destacam-se os POAs. Os mecanismos de ação dos POAs são diversos, mas destacam-se aqueles capazes de formar agentes altamente oxidantes (radicais livres) e que apresentam maior eficiência para degradação destes contaminantes (Boczka & Fernandes, 2017). Neste aspecto, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente investigada, uma vez que semicondutores fotoativos apresentam capacidade para geração destes radicais livres (Humayun, Raziq, Khan, & Luo, 2018).

Por outro lado, estes contaminantes também podem ser oxidados ou reduzidos por meio da fotólise direta/indireta, sendo este processo depende da capacidade que a fonte de luz possui em emitir fótons de alta energia (Meng *et al.*, 2017). Quanto maior a frequência e a intensidade dos fótons emitidos, maior será a eficiência em degradar o respectivo contaminante. Assim, nos últimos anos a aplicação das lâmpadas Hg-MDEL tem sido amplamente investigada para a degradação de contaminantes emergentes como herbicidas (Horikoshi, Kajitani, Sato, & Serpone, 2007; Moreira, Pinheiro, Araújo, & Freschi, 2016) e fármacos (Moreira *et al.*, 2019a). Sua elevada eficiência para degradar esses

contaminantes tem sido reportada, mesmo quando esta é aplicada na ausência de reagentes (como peróxidos) ou nanomateriais (semicondutores) que atuam como catalisadores (Moreira *et al.*, 2019). Ocorre, porém, que dados de eficiência quântica destas lâmpadas nem sempre são apresentados (Wang *et al.*, 2018; Hong, Han, Yuan, & Gu, 2015), o que restringe a discussão sobre sua elevada eficiência nos processos de degradação.

Em estudos anteriores aplicando a lâmpada Hg-MDEL, foi identificado que a degradação do fármaco fluoxetina ocorre por meio de fotólise direta (absorção direta da radiação UV pelo fármaco) e fotólise indireta (a radiação UV promove a fotólise da água que dá origem aos radicais hidroxila que oxidam o fármaco) (Moreira *et al.*, 2019). Ambos os mecanismos de degradação são mais eficientes quando comparados a outros reatores reportados na literatura (Moreira *et al.*, 2016; Méndez-Arriaga *et al.*, 2011), uma vez que a absorção da luz pelo meio aquoso é significativa (Figura 1(a)). Ao comparar os valores de eficiência quântica de diferentes reatores com a lâmpada Hg-MDEL aplicada neste estudo, é possível evidenciar que um aumento de até 32% é alcançado (Bolton *et al.*, 2011).

Diferentes tipos de lâmpadas Hg-MDEL têm sido aplicados em estudos de química ambiental (Horikoshi & Serpone, 2009), sendo constatado que diversas classes de contaminantes emergentes tem sido eficientemente degradado por meio desta lâmpada. Dentre as positivas aplicações ambientais das Hg-MDEL, é possível citar a degradação de 82% de paracetamol em período de 2 min de irradiação (Moreira, Campos, & Freschi, 2018), 91% de degradação da atrazina em 2 min (pH = 8.37) (Moreira *et al.*, 2016), 100% de degradação da Fluoxetina no tempo de 0,75 min (Moreira *et al.*, 2019), 100% de degradação do 2,4-D em 10 min (Horikoshi *et al.*, 2007) e ~ 80% de degradação da Rodamina B no tempo de 10 min (Hong *et al.*, 2015).

Em todos os exemplos citados acima, quando a Hg-MDEL é aplicada para a degradação dos fármacos, herbicidas e corantes uma remoção acima ou igual a 80% é alcançada em tempos de no máximo 10 min. Por outro lado, a degradação da fluoxetina é de 80% em 20 min quando aplicado o processo foto-fenton (Perini, Silva, Tonetti, & Nogueira, 2016) e próximo a 100% após 20 h no processo (Brazón, Piccirillo, Moreira, & Castro, 2016). Para a atrazina a literatura reporta remoção próxima a 100% em 1 h quando aplicado o processo sonofotolítico (Xu, Chu, & Grahamb, 2014) e 93% de remoção em 3h quando aplicado o processo fotocatalítico (Li *et al.*, 2013). Deste modo é possível concluir que as lâmpadas Hg-MDEL são muito eficientes para aplicações ambientais por meio dos POAs.

Conclusões

A caracterização do reator constituído da Hg-MDEL foi concluída com êxito em nosso estudo. Diferentes intensidades foram verificadas para os espectros de emissão e o método actinométrico foi eficiente para avaliar a eficiência quântica do sistema. Identificamos que a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é provável no nosso sistema, visto que comprimento de onda altamente energético (194 nm) é emitido. Nossos resultados podem ser compreendidos como de grande

relevância para estudos fotoquímicos, demonstrando que a eficiência do processo pode ser otimizada com o devido controle de parâmetros operacionais. Finalmente, reforçamos que este é um estudo inédito de caracterização de reator Hg-MDEL por meio do método actinométrico e sua contribuição para a área de fotoquímica é evidente.

Referências

- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S. & Xu, J. (2016). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 323(2016): 274-298. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.04.045
- Attri, P., Kim, Y. H., Park, D. H., Park, J. H., Hong, Y. J., Uhm, H. S., Kim, K. N., Fridman, A. & Choi, E. H. (2015). Generation mechanism of hydroxyl radical species and its lifetime prediction during the plasma-initiated ultraviolet (UV) photolysis. *Scientific Reports*, 5(2015): 9332. doi:10.1038/srep09332
- Boczkaj, G., & Fernandes, A. (2017). Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal*, 320(2017): 608-633. doi:10.1016/j.cej.2017.03.084
- Bolton, J. R. & Linden, K. G., (2003). Standardization of methods for fluence (UV dose) determination in bench-scale UV experiments. *Journal of Environmental Engineering*, 3(2003): 209-215. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:3(209)
- Bolton, J. R., Stefan, M. I., Shaw, P., & Lykke, K. R. (2011). Determination of the quantum yields of the potassium ferrioxalate and potassium iodide-iodate actinometers and a method for the calibration of radiometer detectors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 222(2011): 166-169. doi:10.1016/j.jphotochem.2011.05.017
- Brazón, E. M., Piccirillo, C., Moreira, I. S., & Castro, P. M. L. (2016). Photodegradation of pharmaceutical persistent pollutants using hydroxyapatite-based materials. *Journal of Environmental Management*, 182(2016): 486-495. doi:10.1016/j.jenvman.2016.08.005
- Campanha, M. B., Awan, A. T., Sousa, D. N. R., Grosseli, G. M., Mozeto, A. A., & Fadini, P. S. (2015). A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo state of southeast Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(2015): 7936-7947. doi:10.1007/s11356-014-3929-x
- Cesaro, A. & Belgiorno, V. (2016). Removal of endocrine disruptors from urban wastewater by advanced oxidation processes (AOPs): A review. *The Open Biotechnology Journal*, 10(1): 151-172. doi:10.2174/1874070701610010151
- Challis, J. K., Hanson, M. L., Friesen, K. J. & Wong, C. S. (2014). A critical assessment of the photodegradation of pharmaceuticals in aquatic environments: defining our current understanding and identifying knowledge gaps. *Environmental Science Processes & Impacts*, 16(2014): 672-696. doi:10.1039/c3em00615h
- Círka, V. & Relich, S. (2011). Microwave Photochemistry and Photocatalysis. Part 1: Principles and Overview. *Current Organic Chemistry*, 15(2): 248-264. doi:10.2174/138527211793979844
- Deng, Y. & Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, 1(2011): 167-176. doi:10.1007/s40726-015-0015-z
- Fang, T., Hofmann, R., & Bolton, J. (2018). The importance of a photon-based approach to quantum yield determinations. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 357(2018): 81-84. doi:10.1016/j.jphotochem.2018.02.025
- Forney, L. J. & Pierson, J. A. (2003). Optimum Photolysis in Taylor-Couette Flow. *AIChE Journal*, 49(3): 727-733. doi:10.1002/aic.690490316
- Hernandez, J. M. C., Rosales, B. S. & Lasa, H. (2010). The photochemical thermodynamic efficiency factor (PTEF) in photocatalytic reactors for air treatment. *Chemical Engineering Journal*, 165(2010): 891-901. doi:10.1016/j.cej.2010.06.034
- Hong, J., Han, B., Yuan, N., & Gu, J. (2015). The roles of active species in photo-decomposition of organic compounds by microwave powered electrodeless discharge lamps. *Journal of environmental sciences*, 33(2015): 60-68. doi:http://doi.org/10.1016/j.jes.2014.12.016
- Horikoshi, S., Kajitani, M., Sato, S., Serpone, N. (2007). A novel environmental risk-free microwave discharge electrodeless lamp (MDEL) in advanced oxidation processes Degradation of the 2,4-D herbicide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189 (2007): 355-363. doi:10.1016/j.jphotochem.2007.02.027

- Horikoshi, S., Matsubara, A., Takayama, S., Sato, M., Sakai, F., Kajitani, M., Abe, M. & Serpone, N. (2010). Characterization of microwave effects on metal-oxide materials: Zinc oxide and titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(2010): 490-495. doi:10.1016/j.apcatb.2009.07.028
- Horikoshi, S., & Serpone, N. (2009). Photochemistry with microwaves. Catalysts and environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 10(2009): 96-110. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2009.06.001
- Humayun, M., Raziq, F., Khan, A., & Luo, W. (2018). Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: a critical review. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11(2): 86-102. doi:10.1080/17518253.2018.1440324
- Li, K., Chen, T., Yan, L., Dai, Y., Huang, Z., Xiong, J., Song, D., Lv, Y., & Zeng, Z. (2013). Design of graphene and silica co-doped titania composites with ordered mesostructure and their simulated sunlight photocatalytic performance towards atrazine degradation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 422 (2013): 90-99. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.01.039
- Mamaenko, A. V., Samsoni-Todorov, A. O., Zui, O. V., Yaremenko, V. A. & Goncharuk V. V. (2016). The Use of Potassium Iodide Solution as Photochemical Actinometer for Vacuum Ultraviolet Region. *Journal of Water Chemistry and Technology*, 38(2): 67-70. doi:10.3103/S1063455X16020016
- Méndez-Arriaga, F., Otsu, T., Oyama, T., Gimenez, J., Esplugas, S., Hidaka, H., & Serpone, N. (2011). Photooxidation of the antidepressant drug Fluoxetine (Prozac) in aqueous media by hybrid catalytic/ozonation processes. *Water Research*, 45(2011): 2782-2794. doi:10.1016/j.watres.2011.02.030
- Meng, L., Yanga, S., Suna, C., He, H., Xiana, Q., Li, S., Wang, G., Zhang, L., & Jiang, D. (2017). A novel method for photo-oxidative degradation of diatrizoate in water via electromagnetic induction electrodeless lamp. *Journal of Hazardous Materials*, 337(2017): 34-46. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.05.005
- Moreira, A. J., Borges, A. C., Gouveia, L. F. C., Macleod, T. C. O., & Freschi, G. P. G. (2017). The process of atrazine degradation, its mechanism, and the formation of metabolites using UV and UV/MW photolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 347(2017): 160-167. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.07.022
- Moreira, A. J., Borges, A. C., Sousa, B. B., Barbosa, L. R., Mendonça, V. R., Freschi, C. D., & Freschi, G. P. G. (2019). Microwave discharge electrodeless mercury lamp (Hg-MDEL): An energetic, mechanistic and kinetic approach to the degradation of Prozac. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2019): 102916. doi:10.1016/j.jece.2019.102916
- Moreira, A. J., Borges, A. C., Sousa, B. B., Mendonça, V. R., Freschi, C. D., & Freschi, G. P. G. (2019a). Photodegradation of fluoxetine applying different photolytic reactors: evaluation of the process efficiency and mechanism. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(5): 1010-1024. doi:10.21577/0103-5053.20180250
- Moreira, A. J., Campos, L. O., & Freschi, G. P. G. (2018). Aplicação da lâmpada de descarga de mercúrio sem eletrodo para degradação do paracetamol. *Acta Brasiliensis*, 2(3): 100-105. doi:10.22571/2526-4338110
- Moreira, A. J., Pinheiro, B. S., Araújo, A. F., & Freschi, G. P. G. (2016). Evaluation of atrazine degradation applied to different energy systems. *Springer*, 23(2016):18502-18511. doi:10.1007/s11356-016-6831-x
- Moreira, N. F. F., Sousa, J. M., Macedo, G., Ribeiro, A. R., Barreiros, L., Pedrosa, M., Faria, J. L., Pereira, M. F. R., Castro-Silva, S., Segundo, M. A., Manaia C. M., Nunes, O. C., & Silva, A. M. T. (2016). Photocatalytic ozonation of urban wastewater and surface water using immobilized TiO₂ with LEDs: Micropollutants, antibiotic resistance genes and estrogenic activity. *Water Research*, 94(2016): 10-22. doi:10.1016/j.watres.2016.02.003
- Perini, J. A., L., Silva, B. C., Tonetti, A. L., & Nogueira, R. F. P. (2016). Photo-Fenton degradation of the pharmaceuticals ciprofloxacin and fluoxetine after anaerobic pre-treatment of hospital effluent. *Environmental Science and Pollution Research - Springer*, 24 (7): 6233-6240. doi:10.1007/s11356-016-7416-4
- Rahn, R. O. (1997). Potassium Iodide as a Chemical Actinometer for 254 nm Radiation: Use of Iodate as an Electron Scavenger. *Photochemistry and Photobiology*, 66(4): 450-455. doi:10.1111/j.1751-1097.1997.tb03172.x
- Rahn, R. O., Stefany, M. I., Bolton J. R., Goren, E., Sha, P., & Lykke, K. R. (2003). Quantum Yield of the Iodide-Iodate Chemical Actinometer: Dependence on Wavelength and Concentration. *Photochemistry and Photobiology*, 78(2): 146-152. doi:10.1562/0031-8655(2003)0780146QOTIC2.0.CO.2
- Wang, A., Zhang, Y., Zhong, H., Chen, Y., Tian, X., Li, D., & Li, J. (2018). Efficient mineralization of antibiotic ciprofloxacin in acid aqueous medium by a novel photoelectro-Fenton process using a microwave discharge electrodeless lamp irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 342(2018): 364-374. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.08.050
- Xu, L.J., Chu, W., & Grahamb, N. (2014). Atrazine degradation using chemical-free process of USUV: Analysis of the micro-heterogeneous environments and the degradation mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, 275(2014): 166-174. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.05.007

Licença Creative Commons CC BY 4.0

Este artigo foi publicado com acesso aberto para distribuição sob os termos do Licença de Atribuição Creative Commons, que permite uso irrestrito, distribuição, e reprodução em qualquer meio, desde que o trabalho original seja devidamente citado.